



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 67/36, 69/33		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29300 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. September 1996 (26.09.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01123 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1996 (15.03.96)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 195 10 324.6 22. März 1995 (22.03.95) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGGUTH, Ernst [DE/DE]; Am Friedhof 3, D-67281 Kirchheim (DE). SCHNEIDER, Regina [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 22, D-67136 Fußgönheim (DE). LIPPERT, Ferdinand [DE/DE]; Wellsring 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: METHOD OF PRODUCING 3-PENTENIC ACID ESTERS BY CARBONYLATION OF ALKOXYBUTENES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 3-PENTENSÄUREESTERN DURCH CARBONYLIERUNG VON ALKOXYBUTENEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns the production of 3-pentenic acid esters by carbonylation of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent at high temperature and pressure: at least one C₁-C₁₀ alkoxybutene, in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond, is converted with carbon monoxide at a temperature in the 60-140 °C range and a carbon monoxide partial pressure in the 3-30 MPa range, in the presence of a palladium-based catalyst.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, indem man mindestens ein C₁-C₁₀-Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140 °C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Palladium umsetzt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei 10 erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

Aus EP-A 301 450 und EP-A 351 616 sind Verfahren zur Herstellung von Pentensäurealkylestern durch Umsetzen von Butadien mit Kohlenstoffmonoxid und Alkoholen in Gegenwart von Cobaltcarbonylkomplexen und tertiären Stickstoffbasen bekannt. Dabei werden hohe Drücke von 120 bis 700 bar benötigt und es bilden sich Mischungen aus 2-, 3- und 4-Pentensäureestern.

GB-A 1 110 405 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pentestern durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart eines Alkohols mit Platin-, Palladium- und/oder Nickelkatalysatoren. Auch hier sind hohe Drücke von 100 bis 1000 bar erforderlich.

Aus EP-A 60 734 ist zwar ein Verfahren zur Herstellung von Pentestern durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart eines Alkohols, eines Halogenwasserstoffs und eines Palladium-Katalysators bei niedrigeren Drücken um 150 bar bekannt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der erforderliche hohe Überschuß an korrosiv wirkendem Halogenwasserstoff (Molverhältnis Halogenwasserstoff zu 30 Palladium von 20 bis 100 zu 1).

Nach EP-A 284 170 und EP-A 271 145 können Pentenester durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart von Alkoholen mit Palladium-Verbindungen, Phosphinen und Säuren hergestellt werden. Dabei 35 entsteht der 3-Pentenester nicht in reiner Form, sondern im Gemisch mit seinen isomeren Verbindungen.

Ein anderer Weg zur Herstellung von β,γ -ungesättigten Estern wird in US 4 622 416 beschrieben. Durch Carbonylierung von Allylthern 40 werden unter Katalyse von Nickel-, Cobalt- oder Eisenhalogeniden die Ester erhalten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Bildung von Produktgemischen. Bei der Carbonylierung von 8-Methoxy-1,6-octadien entstehen neben 3,8-Nonadiensäuremethylestern noch drei cyclische Carbonsäureverbindungen. Zufriedenstellende 45 Selektivitäten (maximal 91 %) können erst bei einem Druck ab 170 bar und einer Temperatur von 150°C erreicht werden. Unter

diesen Bedingungen ist der Katalysatorverlust durch Bildung von flüchtigen Nickel-Verbindungen sehr groß.

Die EP-A 217 407 beschreibt die Carbonylierung von Allylethern 5 unter $PdCl_2/CuCl_2$ -Katalyse zu ungesättigten Estern. Dabei werden der Reaktionsmischung zur extraktiven Abtrennung des Produktes große Mengen Tetrabutylammoniumchlorid (25 mol-% bezüglich Edukt) zugesetzt. Dieser Zusatz führt zu einer starken Abscheidung von metallischem Palladium.

10

Aus EP-A 514 288, EP-A 478 471 und EP-A 433 191 ist die doppelte Carbonylierung von 1,4-Butendiolen und 1,4-Dialkoxybutenen zu Dehydroadipinsäure(diestern) mit Palladium-Verbindungen und Chloriden wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartären Ammonium-15 oder Phosphoniumhalogeniden bekannt. Diese Verfahren erfordern einen großen Chlorid-Überschuß (typische Molverhältnisse Pd zu Chlorid von 1:17 bis 1:27) oder aber große $PdCl_2$ -Mengen von etwa 20 mol-%, bezogen auf das Edukt.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von 3-Pentensäureestern mit einem möglichst geringen Anteil an isomeren 2- und 4-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators auf Basis von Palladium unter milden Bedingungen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und 30 erhöhtem Druck, gefunden, indem man mindestens ein C_1-C_{10} -Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140°C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis 35 von Palladium umsetzt.

Des weiteren wurde ein homogenes Katalysatorsystem gefunden, bei dem keine Katalysatordesaktivierung durch Palladiumabscheidung auftritt, wenn man die Carbonylierung zusätzlich in Gegenwart von 40 quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen oder speziellen Phosphinen durchführt.

Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren setzt man mindestens ein C_1-C_{10} -Alkoxybuten, vorzugsweise ein C_1-C_4 -Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, ein. Bevorzugt seien genannt 3-Methoxy-1-buten, 3-Ethoxy-1-buten, 3-n-Propoxy-1-buten, 3-n-Butoxy-1-buten,

trans-1-Methoxy-2-buten, trans-1-Ethoxy-2-buten, trans-1-n-
Propoxy-2-buten, trans-1-n-Butoxy-2-buten, cis-1-Methoxy-2-buten,
cis-1-Ethoxy-2-buten, cis-1-n-Propoxy-2-buten, cis-1-n-
Butoxy-2-buten, sowie Mischungen davon, insbesondere eine
5 Mischung aus 3-Methoxy-1-buten, trans-1-Methoxy-2-buten und
cis-1-Methoxy-2-buten.

Die Ausgangsverbindungen können gemäß US 2,922,822 durch sauer
katalysierte Alkoholaddition an Butadien hergestellt werden.

10

Als Katalysator setzt man erfindungsgemäß einen Katalysator auf
der Basis von Palladium ein. Bevorzugt verwendet man Palladium-
Verbindungen in den Oxidationsstufen 0, +1 oder +2, die als Pal-
ladiumsalze oder Palladiumkomplexe vorliegen können, insbesondere
15 PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{Benzonitril})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{Acetonitril})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Bis-al-
lylchloropalladiumkomplexe und Dichlorodiphosphinpalladiumkom-
plexe. Entsprechende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, bei-
spielsweise aus Dictionary of Organometallic Compounds, Vol.2,
1984, Chapman and Hall, S. 1484-1544.

20

Üblicherweise liegt das Molverhältnis von Palladiumverbindung zu
Alkoxybuten (oder der Summe der Mole der eingesetzten Alkoxybut-
nen) im Bereich von 0,1:1 bis 10:1, vorzugsweise von 0,5:1 bis
5:1.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Aktivität und/oder
die Stabilität der Palladium-Katalysatoren durch Zusatz von Chlo-
riden, Säuren, Stickstoff- oder Phosphor-haltigen Liganden (im
folgenden insgesamt als Zusatzstoffe bezeichnet) erhöht werden.

30 Als Chloride verwendet man bevorzugt Alkalimetall-, Erdalkali-
metall-, Übergangsmetall-, quartäre Ammonium- und Phosphonium-
chloride wie

Lithium-, Natrium-, Kaliumchlorid, vorzugsweise Natriumchlorid,

35 Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Bariumdichlorid, vorzugsweise
Calciumdichlorid, Kupferdichlorid, Silberchlorid, Goldtrichlorid,
vorzugsweise Kupferdichlorid, sowie Verbindungen der allgemeinen
Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{NCl}$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{PCl}$ oder $(\text{R}^5)_3\text{N}=\text{P}=\text{N}(\text{R}^5)_3$, wobei R^1 bis
 R^4 gleich oder verschieden sind und für aliphatische Gruppen mit 1

40 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen
und/oder für gegebenenfalls substituierte Arylgruppen stehen, R^5
eine Arylgruppe mit 6-10 Kohlenstoffatomen darstellt, die gege-
benenfalls substituiert ist mit Alkylgruppen, Alkoxygruppen oder
Alkoxycarbonylgruppen mit 1-4 C-Atomen oder mit Halogen, vorzugs-
weise verwendet man Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylphospho-

45 niumchlorid und Bis-(triphenylphosphin)imidiumchlorid.

Bevorzugt setzt man als Säuren anorganische und organische Protonensäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Tetrafluorborsäure oder Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure oder Lewis-Säuren wie Bortrifluorid-Diethyl-ether-Komplex und Aluminiumtrichlorid.

Bevorzugt setzt man als Phosphor-Verbindungen Phosphine ein mit der allgemeinen Formel $R^6R^7R^8P$, wobei R^6 bis R^8 gleich oder verschieden sind und für aliphatische Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 C-Atome, für gegebenenfalls substituierte Aryl- oder gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Phenyl-, Pyridyl- und Pyrimidyl-Gruppen stehen. Als Beispiele seien Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tris-(2-methoxyphenyl)-phosphin, 15 Tris-(3-methoxyphenyl)-phosphin, Tris-(4-methoxyphenyl)-phosphin und 2-Diphenylphosphinopyridin genannt.

Als Phosphor-Verbindungen können auch mehrzählige Chelatliganden wie Bis-(diphenylphosphino)-methan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan, 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan, 20 1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan und Bis-(di-tert.-butylphosphino)-methan eingesetzt werden.

25 Im allgemeinen wählt man das Molverhältnis von Zusatzstoff zu Palladium im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 4.

Erfnungsgemäß führt man die Carbonylierung bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140, vorzugsweise von 80 bis 120°C, und 30 einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 15 MPa, durch.

Des weiteren kann man die Carbonylierung diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführen.

35

Ferner kann man die Carbonylierung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchführen, wobei man in der Regel das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Alkoxybuten(en) im Bereich von 0,5:1 bis 15:1, vorzugsweise von 2:1 bis 10:1 wählt.

40

Als Lösungsmittel setzt man ein

45 - aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkohole mit einem bis zehn C-Atomen, bevorzugt von einem bis vier C-Atomen, vorzugsweise setzt man solche Alkohole ROH ein, deren RO-Rest demjenigen des C_1-C_{10} -Alkoxy-Restes des

5

eingesetzten Alkoxybutens entspricht, bevorzugt Methanol, Ethanol, n-Propanol und n-Butanol;

- aliphatische oder aromatische Nitrile mit zwei bis zehn C-Atomen, vorzugsweise Benzonitril, Acetonitril, Propionsäurenitril;
- Harnstoffe mit fünf bis fünfzehn C-Atomen, vorzugsweise Tetramethylharnstoff, Dimethylethylenharnstoff, Dimethylpropylenharnstoff,
- Säureamide mit drei bis zehn C-Atomen, vorzugsweise Dimethylformamid, Dibutylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon;
- Carbaminsäureester mit vier bis dreizehn C-Atomen wie 3-Methyl-2-oxazolidinon;
- Kohlenwasserstoffe mit fünf bis zehn C-Atomen wie Benzol und Toluol;
- Ether mit zwei bis sechzehn C-Atomen wie Methyl-tert.butylether, Diphenylether;

25 sowie Mischungen davon.

Die erfindungsgemäß herstellbaren 3-Pentensäureester sind wichtige Zwischenverbindungen zur Herstellung von beispielsweise Adipinsäure, Caprolactam und Caprolacton sowie deren Polymere und 30 Copolymeren wie Polyamid-6 und Polyamid-66.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber Verfahren aus dem Stand der Technik sind, daß hohe Drücke, d.h. Drücke von mehr als 30 MPa vermieden werden können, daß hohe Ausbeuten erreicht werden, daß 3-Pentensäureester mit hoher Isomerenreinheit erhalten werden, daß man Isomerengemische von Alkoxybutenen einsetzen kann, daß das Verfahren auch kontinuierlich ausgeübt werden kann und daß der Katalysator ohne großen Aktivitätsverlust recycelt werden kann.

40

Beispiele

Bei allen Beispielen wurden die Ausbeuten gaschromatographisch ermittelt. Dabei konnte kein 4-Pentensäureester nachgewiesen werden. In den Beispielen 1 bis 19 entstanden weniger als 2 %

6

2-Pentensäureester, bezogen auf den jeweiligen 3-Pentensäure-ester.

Beispiel 1

5

Eine Mischung aus 61,48 mmol 3-Methoxy-1-buten, 48,72 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,8 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 5,6 mmol PdCl₂ und 45 g Methanol wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 80°C aufgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (12 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 60%.

15 Beispiele 2 bis 4

Eine Mischung aus 53,0 mmol 3-Methoxy-1-buten, 42,0 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,0 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol PdCl₂ und 40 g eines Lösungsmittels (siehe Tabelle 1) wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 5 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde aufgeheizt (Temperatur siehe Tabelle 1) und 5 h bei dieser Temperatur und einem Druck von 10 MPa gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester ist ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

30 Beispiel	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
2	Dimethylpropylenharnstoff	80	57
3	Benzonitril	100	61
4	MeOH/Benzonitril (1:1)	100	61

35

Beispiele 5 bis 18

Eine Mischung aus 53,0 mmol 3-Methoxy-1-buten, 42,0 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,0 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol PdCl₂, 2,5 bis 10 mmol eines Zusatzstoffes (siehe Tabelle 2) und 40 g eines Lösungsmittels (siehe Tabelle 2) wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 100°C aufgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (<13 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck

auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester ist ebenfalls Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

5

	Bsp.	Lösungsmittel	Zusatzstoff (Mol pro Mol Pd)	Aus- beute [%]
10	5	Benzonitril	CuCl ₂ (1)	75
	6	"	AlCl ₃ (1)	72
	7	"	Bu ₄ PCl (2)	39
15	8	"	Bu ₄ NCl (1)	60
	9	"	Ph ₂ PPy, MSS (1/1)	74
	10	"	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	56
20	11	NMP	Bu ₄ NCl (1)	71
	12	"	P(o-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ (1)	77
	13	"	Ph ₂ PPy, p-TosOH (4/4)	63
25	14	3-Methyl-2-oxazolidinon	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	58
	15	"	Bu ₄ NCl (1)	73
	16	Tetramethylharnstoff	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	58
30	17	Dimethylpropylenharnstoff	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	57
	18	Dimethylacetamid	Bu ₄ NCl (1)	64

NMP = N-Methylpyrrolidon

Ph₂PPy = 2-Diphenylphosphinopyridin

MSS = Methansulfonsäure

30

Beispiel 19

Eine Mischung aus 26,5 mmol 3-Methoxy-1-buten, 21 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol Pd(OAc)₂, 5 mmol 1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan und 50 g Toluol 35 wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 110°C aufgeheizt und 20 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (11 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 35 %.

Beispiel 20

In einem Autoklav (Volumen 94 ml) mit Magnetrührer, der in einem Ölbad auf 100°C thermostatisiert war, wurden kontinuierlich 5,25 g/h einer Lösung der Zusammensetzung 48,0 Gew.-% Methoxybuten-Isomerengemisch (Molverhältnis 3-Methoxy-1-buten : trans-1-Methoxy-2-buten : cis-1-Methoxy-2-buten = 49:45:6) in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und 11,9 g/h Katalysatorlösung der Zusammensetzung 2,20 Gew.-% PdCl₂ und 7,36 Gew.-% Bu₄NCl-Hydrat in 10 NMP sowie 6 l/h gasförmiges CO zugeführt. Der Druck wurde bei 100 bar konstant gehalten. Über ein Regelventil wurden kontinuierlich 21,0 g/h flüssiger Austrag entnommen. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 73,6 % bei einem Umsatz von 85,5 %. Es bildete sich 2-Pentensäuremethylester in einer Ausbeute von 15 5,1 %. Im Autoklaven war keine Pd-Abscheidung sichtbar. Im flüssigen Reaktionsaustrag konnten 99 Gew.-% des eingesetzten Palladiums in gelöster Form nachgewiesen werden.

Beispiel 21

20

Der Versuch aus Beispiel 19 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 9,10 g/h einer Lösung der Zusammensetzung 48,8 Gew.-% Methoxybuten-Isomerengemisch (Molverhältnis 3-Methoxy-1-buten : trans-1-Methoxy-2-buten : cis-1-Methoxy-2-buten = 45:50:5) in 25 NMP und 20,6 g/h Katalysatorlösung der Zusammensetzung 2,20 Gew.-% PdCl₂ und 7,36 Gew.-% Bu₄NCl-Hydrat in NMP eingesetzt wurden. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester beträgt 69,4 % bei einem Umsatz von 78,9 %. Es bildete sich 2-Pentensäuremethylester in einer Ausbeute von 3,4 %. Im Autoklaven war keine Pd-Abscheidung sichtbar. Im flüssigen Reaktionsaustrag konnte das eingesetzte Palladium quantitativ in gelöster Form wiedergefunden werden.

Das Produkt und nicht umgesetztes Edukt wurden durch Sambaydestillation (100°C, 30 mbar) abgetrennt und der den Katalysator enthaltende Destillationsrückstand anstelle einer frischen Katalysatorlösung erneut eingesetzt. Nach dreimaliger Recyclierung der Katalysatorlösung in der eben beschriebenen Art wurde eine Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester von 69,0 % und eine 40 Ausbeute an 2-Pentensäuremethylester von 3,4 % bei einem Umsatz von 77,9 % erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein C₁-C₁₀-Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140°C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Palladium umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus 3-Methoxy-1-buten, trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung zusätzlich in Gegenwart von Chloriden, Säuren, Stickstoff- oder Phosphor-haltigen Liganden durchführt.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/01123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C67/36 C07C69/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US,A,5 495 041 (SIELCKEN OTTO E ET AL) 27 February 1996 see column 2, line 1 - line 40 see column 5, line 25 - line 62 see column 6, line 37 - line 41 ---	1-4
Y	EP,A,0 217 407 (NAT DISTILLERS CHEM CORP) 8 April 1987 cited in the application see column 3, line 46; example 1 ---	1-4
Y	US,A,5 166 421 (BRUNER JR HAROLD S) 24 November 1992 see column 2, line 44 - line 46; claim 2 ---	1-4
A	EP,A,0 514 288 (RHONE POULENC CHIMIE) 19 November 1992 cited in the application ---	1-4
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 June 1996	09.07.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Janus, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 96/01123

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 478 471 (RHONE POULENC CHIMIE) 1 April 1992 cited in the application -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte n al Application No

PCT/EP 96/01123

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-5495041	27-02-96	NONE		
EP-A-0217407	08-04-87	US-A-	5004568	02-04-91
		US-A-	4767574	30-08-88
		CA-A-	1280120	12-02-91
		JP-A-	62111946	22-05-87
US-A-5166421	24-11-92	WO-A-	9216476	01-10-92
EP-A-0514288	19-11-92	FR-A-	2676438	20-11-92
		CA-A-	2068676	18-11-92
		CN-A-	1066840	09-12-92
		DE-D-	69201818	04-05-95
		DE-T-	69201818	02-11-95
		ES-T-	2070614	01-06-95
		JP-A-	7206758	08-08-95
		KR-B-	9511109	28-09-95
		US-A-	5312969	17-05-94
EP-A-0478471	01-04-92	FR-A-	2667064	27-03-92
		CA-A-	2052065	25-03-92
		DE-D-	69102116	30-06-94
		DE-T-	69102116	10-11-94
		ES-T-	2053303	16-07-94
		JP-A-	4297442	21-10-92
		JP-B-	6062504	17-08-94
		US-A-	5198573	30-03-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01123

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C67/36 C07C69/33

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	US,A,5 495 041 (SIELCKEN OTTO E ET AL) 27.Februar 1996 siehe Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 40 siehe Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 62 siehe Spalte 6, Zeile 37 - Zeile 41 ---	1-4
Y	EP,A,0 217 407 (NAT DISTILLERS CHEM CORP) 8.April 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 46; Beispiel 1 ---	1-4
Y	US,A,5 166 421 (BRUNER JR HAROLD S) 24.November 1992 siehe Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 46; Anspruch 2 ---	1-4
		-/--

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwieschalt erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum der internationalen Recherchenberichte

20.Juni 1996

09.07.96

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01123

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 514 288 (RHONE POULENC CHIMIE) 19.November 1992 in der Anmeldung erwähnt ---	1-4
A	EP,A,0 478 471 (RHONE POULENC CHIMIE) 1.April 1992 in der Anmeldung erwähnt -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01123

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-5495041	27-02-96	KEINE		
EP-A-0217407	08-04-87	US-A- 5004568 US-A- 4767574 CA-A- 1280120 JP-A- 62111946	02-04-91 30-08-88 12-02-91 22-05-87	
US-A-5166421	24-11-92	WO-A- 9216476	01-10-92	
EP-A-0514288	19-11-92	FR-A- 2676438 CA-A- 2068676 CN-A- 1066840 DE-D- 69201818 DE-T- 69201818 ES-T- 2070614 JP-A- 7206758 KR-B- 9511109 US-A- 5312969	20-11-92 18-11-92 09-12-92 04-05-95 02-11-95 01-06-95 08-08-95 28-09-95 17-05-94	
EP-A-0478471	01-04-92	FR-A- 2667064 CA-A- 2052065 DE-D- 69102116 DE-T- 69102116 ES-T- 2053303 JP-A- 4297442 JP-B- 6062504 US-A- 5198573	27-03-92 25-03-92 30-06-94 10-11-94 16-07-94 21-10-92 17-08-94 30-03-93	

THIS PAGE BLANK (USPTO,